ICP 発光分光分析法を用いた温泉中の金属成分の調査

河野裕子　熊田裕子　慶野昌明　愛沢重樹
理化学グループ

要　旨

誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP-OES 法）による源泉中の金属一斉分析法を検討し，測定感度の高い超音波ネブライザーを使用せずとも十分測定できる条件を確立した．

この条件を用いて，標準液における金属測定に及ぼす塩濃度の影響等を検討した結果，塩濃度に影響されず測定できる金属は，65 種類中水道法の水質基準項目である Cd，Cr，Mn，Pb，Fe を含む 19 金属であり，これらの金属は塩濃度にほとんど影響されることなく測定できると思われる．

23 地点の源泉を測定した結果，Cd 等の 28 項目は検出されなかった．また，今回の結果では，B，Al，As，Fe，Mn が水質基準値を超える値を示す所があったが，このうち温泉の飲用利用基準にあるのは，As だけであった．

影響を受ける金属には他の検査法を併用すべき項目もあるが，ICP-OES 法は源泉中の金属成分を分析する上で有効な手段の一つであり，活用することができる．

キーワード：ICP 発光分光分析法（ICP-OES 法），温泉，金属成分，水質基準

はじめに

誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP-OES 法）は，多元素同時分析が可能であり，金属の一斉分析をする上で有効な手段の１つである．

この方法を用いて，温泉の効能や飲用上の安全確保の基礎資料とするため，平成 16 年度から 2 ヵ年計画で県内の温泉中に含まれる金属成分（65 種類）の調査を実施してきた．

源泉中には，Na，Ca 等の複数成分が多量に含まれているものも多い．そのような試料の中で，微量元素である水質基準の項目[1)]等を測定できるように測定条件等を検討し，飲泉としての参考値になれば ICP 発光分析で一斉分析をする利点があると思われる．

本年度は，一部検査方法を変更したため，再度アルカリ金属等の試料測定に及ぼす影響を検討した．また，会津地方を中心に硫酸塩泉等の源泉の調査を行い，飲用の点から水道基準値との比較を行った．

方　法

１　調査期間

調査期間は 2005 年 8 月～ 10 月である．

２　調査対象

源泉を対象とした．

会津地方を中心に 10 地域計 21 施設（23 カ所）の湧出口または貯湯槽から採取した．

３　調査項目

１）金属成分（65 成分）
２）水温（現地で調査）
３）pH（現地で調査）
４）陰イオン，陽イオン

４　使用機器

１）ICP 発光分光分析装置（マルチ型）
Varian　Vista　Pro（Axial 型）
２）イオンクロマトグラフ装置
DIONEX　DX-500

５　標準液

１）混合標準液（10mg/L，SPEX 社）
(1)XSTC －1，7，8 混合標準液（37 種）
Au, B, Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ge, Hf, Ho, Ir, La,

Lu, Mo, Nb, Nd, P, Pd, Pr, Pt, Re, Rh, Ru, Sb, Sc, Si, Sm, Sn, Ta, Tb, Te, Ti, Tm, W, Y, Yb, Zr

(2)XSTC －13 標準液（28 種）

Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Th, Tl, V, Zn

２）金属標準液（1,000mg/L，和光純薬）

Na，Mg，K，Ca，Fe

３）内部標準液（1,000mg/L，和光純薬）

In，Yb

４）陰イオン混合標準液 Ⅳ（関東化学）

F^- 5mg/L， Cl^- 10mg/L， NO_2^- 15mg/L， Br^- 10mg/L， NO_3^- 30mg/L， PO_4^{3-} 30mg/L， SO_4^{2-} 40mg/L

５）陽イオン混合標準液Ⅱ（関東化学）

Li^+ 0.5mg/L， Na^+ 2mg/L， NH_4^+ 2mg/L， K^+ 5mg/L， Mg^{2+} 5mg/L， Ca^{2+} 5mg/L

６ 標準液の調製

１）硝酸（有害金属測定用，和光純薬）

２）検量線用標準液

(1)XSTC －1，7，8 混合標準液

超純水で適宜希釈し, 0, 0.001, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1mg/L の液を 20mL 調製した. 更に硝酸 0.2mL, D（+）－マンニトール 0.2g, 内部標準液として In（1,000mg/L）を 0.02mL 加えて混和し，検量線 1 を作成した.

(2)XSTC －13 標準液

(1)と同様に調製し, 検量線 2 を作成した. ただし, 内部標準液は Yb（1,000mg/L）とし, D（+）－マンニトールは加えない.

７ 試験方法

１）ICP-OES 法による金属類の測定

平成 15 年度厚生労働省告示第 261 号別表第 5 に準ずる.

測定波長は，第一推奨波長及び第ニ推奨波長以下で１つを選択をし，2 波長で測定を行った.

(1)内部標準法における塩濃度の影響

5-１）-（1）または（2）の標準液を希釈し，それぞれ 1mg/L とした後，表 1 に従って混合液を調製した．この溶液の標準液濃度は 0.05mg/L，添加金属（Na，Mg，K，Ca）の濃度は, 0, 25, 50, 100, 200mg/L となる. Fe 濃度は，0，5，10，25，50mg/L となる．これらの調製液を用いて，Na，K，Mg，Ca，Fe の影響を検討した.

表１ 調製方法

塩濃度(mg/L)	0	25	50	100	200
Std(1mg/L)	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
Na,Mg,K or Ca	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
D.W.	9.50	9.25	9.00	8.50	7.50
Total	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
HNO_3	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
マンニトール(g)	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
In or Yb	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

塩濃度(mg/L)	0	5	10	25	50
Std(1mg/L)	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
Fe	0.00	0.05	0.10	0.25	0.50
D.W.	9.50	9.45	9.40	9.25	9.00
Total	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
HNO_3	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
マンニトール(g)	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
In or Yb	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

（単位 mL）

表２ キレートカラムの試料調製方法

		Blank	金属添加無	金属添加有
キレートカラム無	Std(1mg/L)	0.00	0.50	0.50
	Na	0.00	0.00	1.00
	Mg	0.00	0.00	1.00
	K	0.00	0.00	1.00
	Ca	0.00	0.00	1.00
	Fe	0.00	0.00	1.00
	Yb	0.01	0.01	0.01
	HNO_3	0.10	0.10	0.10
	D.W.	9.89	9.39	4.39
	Total	10.00	10.00	10.00
キレートカラム有	Std(1mg/L)	0.00	0.50	0.50
	Na	0.00	0.00	10.00
	Mg	0.00	0.00	10.00
	K	0.00	0.00	10.00
	Ca	0.00	0.00	10.00
	Fe	0.00	0.00	10.00
	HNO_3	1.00	1.00	1.00
	D.W.	99.00	98.50	48.50
	Total	100.00	100.00	100.00
	1M酢酸アンモニウム	12.00	12.00	12.00
	アンモニア水	1.10	1.10	1.10
	pH調整	pH5.5	pH5.5	pH5.5

（単位 mL）

キレートカラム
　｜← D.W.　2mL
洗浄
　｜← 3M　HNO_3　5mL
洗浄
　｜← D.W.　5mL
洗浄
　｜← 0.1M CH_3COONH_4　5mL
洗浄
　｜←試料　100mL
通水
　｜← D.W.　5mL
　｜← 0.1M CH_3COONH_4　5mL
洗浄
　｜←HNO_3 0.5mL × 2 回
溶出
　｜← Yb　0.01mL
　｜← D.W.
Total　10mL

図１　キレートカラムの前処理フローシート

(2)キレートカラムによる塩除去の検討

XSTC-13 の標準液を用いて，キレートカラムの検討を行った．試料の調製は，表 2 に従って，前処理は，図 1 に従って行った．

①ディスクカートリッジキレート

エムポア製

②試薬

3M 硝酸，1M 酢酸アンモニウム溶液は，ジーエルサイエンス株式会社試料前処理固相抽出総合カタログ Vol.5 に従って調製した．

(3)試料の測定

試料（濁りがある場合はろ過）10mL を採取し，硝酸 0.1mL，内部標準液（検量線 1 の場合は In，検量線 2 の場合は Yb を選択）0.01mL，検量線 1 を用いる試料のみ D（+）－マンニトール 0.1g を加え，混和したものを直接測定した．また，希釈が必要な場合は，適宜希釈し，その溶液 10mL を採取し，同様の操作を行った．

表３　イオンクロマトグラフ分析条件

	陰イオン	陽イオン
溶離液	2.7mMNa_2CO_3 /0.3mM$NaHCO_3$	18mMメタンスルホン酸
流量	1.3mL/min	1.0mL/min
カラム	IonPacAS12A	IonPacCS12A
標準液	原液を1/10，1/2，1倍希釈する	原液を1/10，1/5，1/2，1倍希釈する

２）イオンクロマトグラフ法による測定

試料を蒸留水で希釈し，2 倍～ 200 倍にしたものと原液について，表 3 の条件で測定を行った．

結　果

１　ICP-OES法の検討

１）分析条件の検討

16 年度では，超音波ネブライザーを使用し，絶対検量線法による方法で調査を実施した．超音波ネブライザーを使用することにより，測定感度を上げることができるが，塩濃度が高いサンプルを連続的に測定すると，装置内に塩が析出して感度が落ちることがあり，高塩濃度の試料にはメンテナンス等を考慮すると不向きである．本年度は塩濃度が高い地域も調査対象にしていることから，超音波ネブライザーは使用しないこととした．また，すべての溶液を洗浄を含めて同条件で測定を行うため，オートサンプラーを使用することとした．

測定条件は，低濃度も十分測定できるように，測定時間を 3sec から 10sec に変更した．

検量線は，塩濃度の高い試料では，上水の発光強度を 1 とすると，検体によっては 0.7 程度まで低下することから，絶対検量線ではなく内部標準法を選択した．

ウラン（U）の測定は，ICP-OES 法を用いる場合，水道法では固相抽出後測定することとなっているため[2)]，一斉分析を目的としている今回の測定項目からは削除した．

また，ホウ素（B）などに起き易い「メモリー効果(チューブに吸着し,測定できない)」を軽減するために，検量線 1 を使用する標準液及び試料には，1 %以下になるように D（+）－マンニトールを加えて測定を行うこととした．

その結果，超音波ネブライザーを使用せずとも 0.001mg/L（金属によっては 0.005mg/L）が測定可能となった．定量下限値は，感度の

表４　アルカリ金属等の標準液に及ぼす影響

	金属名	測定波長（nm）	Na添加量（mg/L）				K添加量（mg/L）				Mg添加量（mg/L）				Ca添加量（mg/L）				Fe添加量（mg/L）			
			25	50	100	200	25	50	100	200	25	50	100	200	25	50	100	200	5	10	25	50
1	Au	242.794	107	109	111	111	108	110	112	112	101	100	99	101	92	91	92	96	86	85	85	82
	B	249.678	110	114	120	120	114	121	131	152	101	103	106	117	92	91	91	95	84	86	85	83
	Ce	446.021	103	105	106	103	111	111	107	111	103	101	102	101	98	96	99	100	92	91	90	90
	Dy	353.171	103	103	105	104	104	104	104	105	98	98	98	101	92	93	95	97	92	93	94	94
	Er	349.910	103	104	106	106	104	105	105	106	98	98	98	101	95	96	98	102	93	93	94	93
	Eu	381.967	101	102	104	103	102	102	102	103	97	96	96	100	92	91	91	91	93	93	94	93
	Gd	342.246	105	107	110	110	105	107	108	110	99	100	101	105	96	96	99	102	95	97	102	111
	Ge	265.117	103	105	106	103	107	106	109	109	96	98	95	96	96	97	97	96	110	121	157	210
	Hf	264.141	107	110	114	117	106	110	113	118	102	103	107	111	101	101	104	105	93	92	92	92
	Ho	345.600	103	104	106	105	104	105	105	107	98	98	98	101	95	95	97	99	95	95	95	95
	Ir	224.268	109	110	114	116	109	112	114	117	102	104	105	107	93	94	96	101	92	92	95	98
	La	333.749	104	105	108	108	104	105	106	108	98	97	98	101	88	79	68	58	92	92	92	93
	Lu	261.541	109	111	115	116	108	110	112	115	101	102	103	108	94	96	99	104	93	94	96	97
	Mo	202.032	109	111	116	118	109	111	114	118	103	104	106	111	104	105	108	112	100	101	102	104
	Nb	313.078	109	111	115	116	107	110	112	115	101	102	103	108	94	94	98	100	91	91	92	93
	Nd	401.224	105	107	111	111	109	110	111	112	102	102	101	106	92	94	96	99	92	92	95	97
	P	213.618	106	109	127	115	112	107	170	113	99	107	110	111	91	92	93	95	85	87	89	86
	Pd	340.458	102	104	105	104	103	103	104	104	96	95	94	95	91	87	88	93	89	89	92	88
	Pr	417.939	98	100	100	98	100	101	99	98	97	97	97	100	103	113	134	173	95	97	100	102
	Pt	214.424	108	111	117	116	109	111	113	116	102	103	102	107	97	96	99	101	93	92	92	91
	Re	227.525	108	111	113	114	108	111	112	114	103	104	104	109	64	50	31	4	98	100	108	116
	Rh	343.488	103	104	106	102	102	103	101	104	96	96	94	97	95	93	94	95	91	91	93	93
	Ru	267.876	106	108	112	113	106	108	109	112	100	101	101	104	100	100	102	105	95	93	97	95
	Sb	206.834	106	106	111	109	106	108	113	112	98	96	96	100	95	97	100	103	96	96	99	100
	Sc	361.383	107	110	113	114	107	109	111	114	101	101	103	107	94	95	98	102	92	92	94	95
	Si	251.611	105	107	114	118	114	124	142	182	85	89	93	113	84	86	87	89	86	84	87	86
	Sm	359.259	108	115	130	142	102	103	103	103	96	96	95	99	88	88	89	91	89	89	90	91
	Sn	283.998	101	100	96	100	102	105	102	102	100	100	108	113	98	95	98	99	99	95	92	89
	Ta	268.517	110	110	113	112	103	103	108	109	99	98	98	98	106	107	109	111	99	98	100	102
	Tb	350.914	104	104	106	104	104	105	106	107	98	99	99	102	95	95	97	101	93	94	95	97
	Te	214.282	106	105	108	106	105	107	106	107	97	97	93	94	97	96	95	94	96	99	104	113
	Ti	336.122	108	110	114	115	107	110	112	115	102	102	103	108	94	95	97	99	93	93	94	95
	Tm	313.125	104	106	108	108	104	106	106	108	98	98	99	102	89	90	93	96	90	90	91	92
	W	207.912	108	111	115	117	107	111	113	116	101	103	106	110	98	99	103	108	95	96	97	98
	Y	371.029	106	109	112	113	107	109	110	113	101	101	103	107	97	98	101	105	95	95	96	97
	Yb	369.419	104	105	108	108	104	105	106	108	98	98	99	102	92	93	96	100	92	92	94	95
	Zr	343.823	108	110	114	115	108	110	111	115	102	102	103	108	96	98	100	104	94	95	96	99
2	Ag	328.068	96	102	106	112	96	98	104	115	103	104	104	104	103	104	105	109	100	100	101	101
	Al	396.152	102	102	102	105	102	104	107	111	107	102	110	107	105	107	106	109	102	104	110	111
	As	188.980	114	116	121	129	106	112	117	129	108	112	119	127	105	108	113	115	100	101	101	104
	Ba	455.403	96	96	103	109	109	102	107	100	91	90	90	89	106	102	101	101	103	103	103	103
	Be	313.042	104	106	106	108	101	102	103	111	99	99	99	99	102	103	103	103	100	100	100	99
	Bi	223.061	104	103	103	107	100	101	100	109	99	99	99	98	102	103	103	105	101	101	102	107
	Ca	396.847	95	95	108	114	99	130	101	104	120	158	235	368	-	-	-	-	96	97	100	100
	Cd	214.439	103	104	103	106	100	100	101	109	99	99	99	98	101	102	102	102	100	101	101	102
	Co	238.892	99	99	98	100	96	96	97	106	98	98	98	96	99	99	97	99	89	78	55	18
	Cr	267.716	102	103	102	105	98	99	100	108	98	98	98	98	101	102	101	101	100	100	100	100
	Cu	327.395	108	110	110	113	103	106	106	116	100	101	103	102	104	106	107	110	100	100	101	101
	Fe	238.204	100	101	101	104	97	98	99	107	99	97	98	98	102	104	106	110	-	-	-	-
	Ga	294.363	104	104	103	107	104	103	103	110	103	104	106	105	101	99	99	102	101	101	105	110
	In	230.606	91	90	88	91	92	89	88	94	95	93	88	89	100	94	94	90	97	95	91	82
	K	766.491	142	164	210	267	-	-	-	-	136	138	157	172	142	149	163	195	102	103	109	120
	Li	670.783	101	99	94	91	100	98	95	112	125	122	119	116	115	117	117	122	123	123	118	122
	Mg	279.553	97	97	98	100	93	103	95	103	-	-	-	-	100	99	98	101	97	97	98	99
	Mn	257.610	98	98	97	99	95	95	95	102	96	96	96	96	100	100	99	99	100	100	99	98
	Na	589.592	-	-	-	-	109	188	140	127	62	63	82	83	190	145	145	158	104	105	106	111
	Ni	231.604	99	99	98	101	96	96	97	104	97	97	97	96	99	100	99	98	100	100	100	99
	Pb	220.353	100	100	99	104	97	96	97	103	96	96	95	93	100	99	98	97	99	100	102	102
	Rb	780.026	201	212	228	289	146	164	201	342	134	153	174	133	129	145	155	171	118	116	124	133
	Se	196.026	111	119	118	120	108	110	112	127	106	106	107	108	108	110	112	113	103	103	99	97
	Sr	407.771	97	97	95	96	95	94	93	99	95	95	94	94	101	101	103	106	100	100	100	99
	Th	283.730	104	105	105	108	101	101	103	105	95	96	98	101	101	103	104	101	101	112	141	185
	Tl	190.794	98	98	93	91	93	93	90	96	94	93	93	89	97	98	96	92	99	100	98	95
	U	385.957	100	98	96	92	95	92	99	105	97	98	96	98	60	43	32	26	106	127	186	278
	V	292.401	104	106	106	108	100	102	103	111	99	100	101	102	104	105	108	113	101	101	101	104
	Zn	213.857	113	118	120	125	111	138	116	150	137	136	135	141	105	107	110	127	130	131	130	143

添加していない標準液の測定濃度を100%としたときの添加回収率を示す。測定は，3回併行測定し，平均値を求めた.

悪い金属に合わせて 0.005mg/L とした.

２）内部標準法における塩濃度の影響

結果を表 4 に示す.

測定値が 80 ～ 120 %を超えた場合は，色分けして示した.

増加傾向にあるのは，Na では 29 金属，K では 32 金属, Mg では 12 金属, Ca, Fe では 11 金属であった．また，減少傾向にあるのは，Na，K では 1 金属，Mg では 5 金属，Ca では 6 金属，Fe では 11 金属であり，Fe においては，他の金属と比べて特に減少傾向を示す金属が多かった.

Na，K，Mg，Ca 及び Fe の濃度にほとんど影響を受けないと考えられる金属は，19 金属であった．このうち水質基準に入っているものは Cd，Cr，Mn，Pb，Fe であり，この 5 項目を含む 19 金属は温泉成分に影響されることなく測定できると思われる．Al，Cu は，高濃度側で多少影響を受けるが，測定上は問題ないと思われる．Zn，As，Se，B は，低濃度側でも塩濃度の影響を受ける場合があることが明らかになった.

また，回収率を 80 ～ 120 %に広げてもその範囲に入らない金属は 19 存在した.

３）キレートカラムによる塩除去の検討

Fe 濃度が高い試料は，調製段階で沈殿が生じ，キレートカラムが詰まってしまうことから，Fe 濃度が高い試料には使用できないことが判明した．そのため，Na，K，Mg，Ca 各 100mg/L になるように加え混合したものを使用して検討を行った.

Na，K は十分取り除くことができた．Ca，Mg は，高濃度になると 10 ～ 20 %程度キレートカラム内に残ってしまう結果となった.

Zn は，キレートカラムを通すと塩類の有無に関わらず増加傾向を示し，使用した試薬等からの汚染等が考えられ，測定が難しいと考えられる.

As，Se については，ほとんど回収されなかった.

取扱説明書で 90 %以上の回収が見込まれた Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, In, Mn, Ni, Pb，Sr，Th，U，V，Zn 計 17 金属のうち，回収されたのは Bi, Cd, Co, Cu, Fe, In, Ni, U, Zn の 9 金属のみ（回収率 80 %以上）であった.

４）イオンクロマトグラフ法との比較

イオンクロマトグラフ法の値を 1 としたときの ICP-OES 法の値を表したものを表 5 に示す.

ICP-OES 法の値が 0.9 ～ 1.1 を超えたものは色分けして示した.

Li，Mg はほぼ両者の結果に相違はなかった．しかし，Na については，イオンクロマトグラフ法の結果に対して ICP-OES 法では低くでる傾向がある．これは，他元素の影響や，イオンクロマトグラフ法の ppm での測定に対して，ICP-OES 法では ppb での測定であるため希釈が 100 ～ 10000 倍となり，誤差が大きくなることによるものと考えられる．これらのことを踏まえて，Li，Na，Ca，Mg，K については，一斉分析ではなく，イオンクロマトグラフ法を採用するのが適当であると考えられる.

表５　イオンクロマト法との比較

	Ca	K	Li	Mg	Na
No.1	1.03	1.78	1.00	1.00	0.85
No.2	0.50	2.00	1.00	1.00	0.37
No.3	1.00	0.88	1.00	1.00	0.84
No.4	1.00	0.82	1.00	1.00	0.82
No.5	1.09	0.79	1.00	1.00	0.77
No.6	1.03	0.83	1.00	1.00	0.79
No.7	0.97	1.00	1.00	1.11	0.93
No.8	1.00	1.81	1.00	1.00	0.83
No.9	1.02	0.95	0.66	0.94	0.82
No.10	0.92	0.80	1.00	1.00	0.77
No.11	0.84	1.00	0.79	0.95	0.81
No.12	1.00	0.89	1.00	1.00	0.85
No.13	0.91	1.00	1.00	0.96	0.80
No.14	0.81	0.90	1.00	0.87	0.76
No.15	1.04	1.00	1.00	1.00	0.82
No.16	1.00	1.00	1.00	1.00	0.81
No.17	1.00	1.00	1.00	1.00	0.85
No.18	1.00	1.00	1.00	1.00	0.78
No.19	0.87	1.63	1.00	1.00	0.82
No.20	1.13	1.00	1.00	1.00	0.78
No.21	1.00	1.00	1.00	1.00	0.74
No.22	2.15	2.60	1.00	1.00	0.69
No.23	1.71	1.83	1.00	1.00	0.68

No.1～No.23は，今回の調査対象源泉番号

表６　調査対象源泉の分析結果

	ICP発光分光分析法															
	Au	B	Ce	Dy	Er	Gd	Ge	La	Mo	Nd	P	Pd	Pr	Sc	Si	Sm
No.1	<0.005	2.756	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.019	<0.005	<0.005	<0.005	0.011	<0.005	0.044	<0.005	14.1	0.020
No.2	<0.005	2.273	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.017	<0.005	0.006	<0.005	0.009	<0.005	0.064	<0.005	13.1	0.019
No.3	<0.005	1.943	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.006	<0.005	0.021	<0.005	0.032	<0.005	0.038	<0.005	17.0	0.013
No.4	<0.005	2.197	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.013	<0.005	0.011	<0.005	0.029	<0.005	15.1	0.013
No.5	<0.005	3.704	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.012	<0.005	<0.005	<0.005	0.032	<0.005	0.018	<0.005	58.4	0.018
No.6	<0.005	7.688	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.017	<0.005	<0.005	<0.005	0.069	<0.005	0.017	<0.005	75.6	0.024
No.7	0.022	4.917	0.027	0.007	0.006	0.009	0.016	<0.005	<0.005	<0.005	0.124	<0.005	0.032	0.028	46.3	0.007
No.8	<0.005	0.261	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.012	0.006	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.034	<0.005	11.6	0.013
No.9	0.011	22.541	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.009	0.013	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.312	<0.005	21.3	0.035
No.10	<0.005	1.900	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.021	<0.005	0.013	<0.005	0.008	<0.005	0.038	<0.005	28.0	0.035
No.11	<0.005	6.243	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.008	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.050	<0.005	15.0	0.037
No.12	0.005	14.497	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.017	<0.005	<0.005	<0.005	0.036	<0.005	0.005	<0.005	30.4	0.029
No.13	0.008	9.857	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.016	<0.005	<0.005	<0.005	0.032	<0.005	0.047	<0.005	65.4	0.036
No.14	0.008	9.819	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.016	<0.005	<0.005	<0.005	0.033	<0.005	0.046	<0.005	65.3	0.036
No.15	0.010	2.349	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.011	<0.005	0.017	<0.005	<0.005	<0.005	0.037	<0.005	46.2	0.032
No.16	0.010	2.157	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.009	<0.005	0.016	<0.005	<0.005	<0.005	0.035	<0.005	45.1	0.031
No.17	<0.005	12.071	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.053	<0.005	0.005	0.005	<0.005	<0.005	0.010	<0.005	15.2	0.030
No.18	<0.005	0.025	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.021	<0.005	<0.005	<0.005	10.1	<0.005
No.19	<0.005	0.228	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.012	<0.005	0.006	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	13.9	0.020
No.20	<0.005	0.033	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.014	<0.005	<0.005	<0.005	11.3	<0.005
No.21	<0.005	0.038	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.007	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	12.7	0.005
No.22	<0.005	0.038	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	13.0	0.005
No.23	<0.005	0.038	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.006	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	13.0	0.005

	ICP発光分光分析法															
	Sn	W	Y	Ag	Al	As	Ba	Cd	Cu	Fe	In	Mn	Ni	Pb	Rb	Se
No.1	<0.005	0.047	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.021	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.05	<0.005
No.2	<0.005	0.045	<0.005	<0.005	0.010	0.016	0.035	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.015	<0.005	<0.005	<0.05	<0.005
No.3	<0.005	0.023	<0.005	<0.005	<0.005	0.099	0.029	<0.005	<0.005	0.035	<0.005	0.040	<0.005	<0.005	0.097	<0.005
No.4	<0.005	0.024	<0.005	<0.005	<0.005	0.129	0.028	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.010	<0.005	<0.005	0.112	<0.005
No.5	0.007	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.023	0.119	<0.005	<0.005	1.631	<0.005	0.140	<0.005	<0.005	0.238	<0.005
No.6	0.007	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.042	0.209	<0.005	<0.005	1.445	<0.005	0.086	<0.005	<0.005	0.336	<0.005
No.7	<0.005	<0.005	0.044	<0.005	90.963	0.045	0.066	<0.005	<0.005	10.804	<0.005	2.335	<0.005	<0.005	0.239	<0.005
No.8	<0.005	0.053	<0.005	<0.005	0.022	<0.005	0.010	<0.005	<0.005	0.006	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.05	<0.005
No.9	0.010	<0.005	<0.005	0.015	<0.005	0.145	0.169	<0.005	<0.005	0.432	<0.005	0.646	<0.005	<0.005	3.290	<0.005
No.10	<0.005	0.044	<0.005	<0.005	0.033	0.139	0.041	<0.005	<0.005	0.015	<0.005	0.010	<0.005	<0.005	0.158	<0.005
No.11	0.009	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.011	0.038	<0.005	<0.005	0.168	<0.005	0.108	<0.005	0.005	1.224	<0.005
No.12	<0.005	0.007	<0.005	<0.005	0.007	0.337	0.079	<0.005	<0.005	0.236	<0.005	0.330	<0.005	<0.005	0.975	<0.005
No.13	0.009	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.015	0.054	<0.005	<0.005	0.511	<0.005	0.618	<0.005	<0.005	0.983	<0.005
No.14	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.012	0.055	<0.005	<0.005	0.322	<0.005	0.611	<0.005	<0.005	0.979	<0.005
No.15	0.006	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.036	0.038	<0.005	<0.005	0.651	<0.005	0.848	<0.005	0.005	0.207	<0.005
No.16	0.007	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.068	0.037	<0.005	<0.005	0.338	<0.005	0.818	<0.005	<0.005	0.189	0.006
No.17	<0.005	0.047	<0.005	<0.005	<0.005	0.126	0.018	<0.005	<0.005	0.098	<0.005	0.082	<0.005	<0.005	0.072	<0.005
No.18	<0.005	0.010	<0.005	<0.005	0.059	0.010	0.013	<0.005	0.008	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.05	<0.005
No.19	<0.005	0.039	<0.005	<0.005	0.026	0.023	0.046	<0.005	<0.005	0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.05	<0.005
No.20	<0.005	0.013	<0.005	<0.005	0.069	0.015	0.023	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.05	<0.005
No.21	<0.005	0.015	<0.005	<0.005	0.065	0.016	0.022	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.05	<0.005
No.22	<0.005	0.014	<0.005	<0.005	0.033	0.024	0.042	<0.005	<0.005	0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.153	<0.005
No.23	<0.005	0.015	<0.005	<0.005	0.020	0.022	0.039	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.100	<0.005

	ICP発光分光分析法					イオンクロマトグラフ法					pH	泉温	泉質
	Sr	Th	Tl	V	Zn	Ca	K	Li	Mg	Na			
No.1	1.411	<0.005	<0.005	0.006	<0.005	215.93	7.34	0.25	0.52	341.93	7.91	54.2	Na･Ca－SO_4・Cl泉
No.2	1.966	<0.005	<0.005	0.009	<0.005	332.75	3.36	0.17	0.06	273.88	8.37	55.7	Ca･Na－SO_4泉
No.3	0.931	<0.005	<0.005	0.006	0.030	199.05	7.57	0.24	1.42	159.94	7.73	49.0	Ca･Na－SO_4・Cl泉
No.4	0.873	<0.005	<0.005	0.005	<0.005	178.24	8.41	0.30	1.35	219.30	7.65	58.6	Ca･Na－SO_4・Cl泉
No.5	0.356	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	75.46	30.15	0.44	35.13	320.96	6.33	34.1	含S-Na-Cl泉
No.6	0.317	<0.005	<0.005	<0.005	0.017	75.24	59.61	0.70	30.23	562.05	6.36	51.8	Na－Cl泉
No.7	0.255	0.011	<0.005	0.091	0.231	151.30	21.91	0.03	45.72	41.54	1.90	58.8	酸性-Ca･Al－SO_4・Cl泉
No.8	0.565	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	181.77	1.56	0.02	0.02	188.20	8.66	52.8	Ca･Na－SO_4泉
No.9	10.769	<0.005	<0.005	0.022	0.006	1,239	223.02	10.11	236.29	6,019	7.24	47.0	Na－Cl泉
No.10	1.555	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	178.30	14.35	0.18	0.06	945.09	8.19	81.3	Na･Ca－SO_4・Cl泉
No.11	6.637	<0.005	<0.005	<0.005	0.079	196.18	82.50	3.30	95.05	3,228	6.99	61.6	Na－Cl・SO_4泉
No.12	0.636	<0.005	<0.005	<0.005	0.015	19.99	79.48	0.85	1.57	776.97	6.16	50.3	Na－Cl泉
No.13	2.422	<0.005	<0.005	0.005	0.021	199.16	96.60	1.26	67.10	1,416	6.75	52.8	Na－Cl泉
No.14	2.424	<0.005	<0.005	0.005	0.013	200.18	97.21	1.24	66.98	1,404	6.75	52.8	Na－Cl泉
No.15	1.524	<0.005	<0.005	<0.005	0.024	172.59	23.56	0.49	70.51	852.43	6.31	44.2	含CO_2-Na-Cl・HCO_3泉
No.16	1.390	<0.005	<0.005	<0.005	0.021	153.60	19.83	0.46	63.92	784.00	6.29	46.0	含CO_2-Na-Cl・HCO_3泉
No.17	0.553	<0.005	<0.005	<0.005	0.010	36.31	9.31	0.32	0.46	840.93	7.84	58.2	Na－Cl泉
No.18	0.030	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	1.52	0.88	0.09	0.21	38.53	8.80	51.2	アルカリ性単純温泉
No.19	0.299	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	8.94	2.35	0.29	0.01	266.24	8.65	47.0	アルカリ性単純温泉
No.20	0.039	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	1.50	0.66	0.12	<0.01	49.41	8.91	51.2	アルカリ性単純温泉
No.21	0.040	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	1.33	0.54	0.11	<0.01	48.55	9.31	51.2	アルカリ性単純温泉
No.22	0.068	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	1.30	0.52	0.11	<0.01	48.38	9.34	51.2	アルカリ性単純温泉
No.23	0.061	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	1.41	0.57	0.12	<0.01	49.19	9.13	51.2	アルカリ性単純温泉

＊Eu, Hf, Ho, Ir, Lu, Nb, Pt, Re, Rh, Ru, Sb, Ta, Tb, Te, Ti, Tm, Yb, Zr, Be, Bi, Co, Cr, Gaは，いずれの源泉からも検出されなかった

2 源泉の測定

調査対象源泉の分析結果を表 6 に示す．測定時に行った添加回収試験（実試料に標準液を各濃度が 0.05mg/L になるように添加）を元に，80 ～ 120 %を超えた値は，参考値として表中に色分けして示した．

すべての温泉水から検出されなかった金属は, 参考値を含めて Eu, Hf, Ho, Ir, Lu, Nb, Pd, Pt, Re, Rh, Ru, Sb, Ta, Tb, Te, Ti, Tm, Yb, Zr, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Ga, In, Ni, Tl の 28 種だった．

水質基準と比較を行った．Pb は，2 カ所から検出されたが, 0.005mg/L と微量だった．As は，ほとんどの源泉から検出され，水質基準の 0.01mg/L を上回っていた．Al は，11 カ所から検出されたが，基準の 0.2mg/L を超えたのは，1 カ所のみだった．B は，すべての源泉から検出され，基準の 1mg/L を超えたのは，16 カ所だった．Fe は，16 カ所から検出され，基準の 0.3mg/L を超えたのは，8 カ所だった．Mn は，15 カ所から検出され，基準の 0.05mg/L を超えたのは，11 カ所だった．Cu は，No.18 のみ，Se は，No.16 のみ，Zn は，11 カ所から検出されたが，基準値を超える源泉はなかった．

その他の金属については, Ce, Dy, Er, Gd, Sc, Y, Th は，No.7 でのみ検出された．Ag は，No.9 でのみ検出された．

考 察

内部標準法を用いて，標準液による塩濃度の影響を検討したが，塩濃度が 200mg/L の範囲内では，影響を受けない金属が 19 金属あったが，その他の 46 金属はなんらかの影響を受けた. 水質基準項目である Zn, As, Se, B もこの中にある．As，Se に関しては，一斉分析とは別に，水素化物発生‐ ICP-OES 法を用いることによって塩濃度の影響を避けることができると考えられる．また，B も同時にクルクミン法を用いることによって，塩濃度の影響を取り除くことができると考えられる．Zn は影響があったが，今回行った実試料（源泉）の添加回収試験においては，影響は受けていなかった．この結果は，混合標準液にそれぞれ単独に塩を加えたものと，実際の源泉に混合標準液を加え測定したものとの違いである．実際の源泉は複数成分が含まれているため，それらが何らかの影響を及ぼしていると思われる．しかし，単独で行った結果も今後温泉の金属の一斉分析を行う上では参考になると思われる．

キレートカラムによる検討の結果，塩濃度が高くなると，カラムのキャパシティが飽和状態になり，選択性の低い金属が高選択性金属に置換されるため，塩濃度によって回収される金属が変動すると考えられる．30 本で 4 万円と高価であり，1 検体に付き 3 本以上を使用することを考慮すると，一斉分析に使用するのは難しいと考えられる．

今回調査した源泉は，アルカリ単純温泉 6 カ所，ナトリウム‐塩化物泉 6 カ所，ナトリウム･カルシウム‐硫酸塩・塩化物泉 4 カ所，カルシウム・マグネシウム‐硫酸塩泉 2 カ所，含硫黄‐ナトリウム‐塩化物泉 1 カ所，ナトリウム‐塩化物・硫酸塩泉 1 カ所，酸性‐カルシウム・アルミニウム‐硫酸塩・塩化物泉 1 カ所，含二酸化炭素‐ナトリウム‐塩化物・炭酸水素塩泉 2 カ所と 8 種類の泉質の異なる地点から採取した．酸性泉である No.7 は，他の源泉ではほとんど含まれていない Al，Ce，Sc，Y，Fe，V 等が多く含まれていた．ほとんどの泉質で Ca と Sr が正の相関を示す中で，ナトリウム‐塩化物・硫酸塩泉の No.11 だけが，Ca 濃度に対して Sr 濃度がかなり高い値を示した．

温泉の飲用利用基準適用成分は, As, Cu, F, Pb, Hg, 遊離炭酸である[3)]. 今回測定した As, Cu，Pb について，As は 21 カ所，Cu は 1 カ所，Pb も 2 カ所検出されていることから，飲泉する場合は，必ず飲用許容量を超えないように十分注意する必要がある．

今回の結果から，一部他の方法を併用したほうが良い場合があるが，ICP ― OES 法は，源泉の分析を行う上で一斉分析法として十分活用できると考えられる．

謝 辞

本調査を行うにあたり，検体採取にご協力頂いた会津及び南会津保健所の担当職員の方々に深く感謝致します．

引用文献

1)厚生労働省告示第ニ百六十一号
2)健水発第 1010001 号　別添 4
3)社団法人日本温泉協会．温泉必携．東京：
社団法人日本温泉協会．2004；340-341.